CANMET

Canada Centre for Mineral and Energy Technology

Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie

RAPPORT 83-8F

FIBRES RÉSISTANTES AUX ALCALIS: ÉTUDE DOCUMENTAIRE

This document is an unedited interim report prepared primarily for discussion and internal reporting purposes. It does not represent a final expression of the opinion of the Canada Centre for Mineral and Energy Technology (CANMET)

Ce document est un rapport provisoire non-révisé et rédigé principalement pour fin de discussion et de documentation interne. Il ne représente nullement l'expression définitive de l'opinion du Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie (CANMET)

S.S.B. WANG

MICROMEDIA
JUL 20 1985

24 pp

PROGRAMME DE RECHERCHE SUR LES MINÉRAUX
LABORATOIRES DES SCIENCES MINÉRALES

SEPTEMBRE 1983

Energy, Mines and Resources Canada — Énergie, Mines et Ressources Canada

Canada

84- 3618 /

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1984

En vente au Canada par l'entremise de nos

agents libraires agréés
et autres librairies

ou par la poste au:

Centre d'édition du gouvernement du Canada
Approvisionnements et Services Canada
Ottawa, Canada. K1A 0S9

N° de catalogue M38-13/83-8F — Canada: $3.25
ISBN 0-660-91293-7 — à l'étranger: $3.90

Prix sujet à changement sans avis préalable

FIBRES RÉSISTANTES AUX ALCALIS: ÉTUDE DOCUMENTAIRE

par

S.S.B. WANG*

RÉSUMÉ

Cette étude présente la documentation de base relative au rôle des fibres minérales dans les mélanges de ciment et béton. Actuellement, on utilise les fibres d'amiante en raison de leur résistance aux alcalis, mais des fibres minérales synthétiques résistantes aux alcalis ont été mises au point comme des substituts possibles. Les problèmes propres à ces fibres retiennent notre attention de même que la nécessité de poursuivre les recherches sur d'autres matières minérales susceptibles à la transformation en fibres comme, par exemple, les résidus d'amiante et le diopside.

Les différentes sortes et diverses classes de laine minérale et les matières premières habituellement utilisées, ainsi que les principaux procédés de fabrication de la laine minérale, les fours et les méthodes de transformation, font l'objet d'identification et études. Ensuite, on étudie les propriétés de la fibre de verre et les observations fondamentales concernant la nature du verre et sa fibre ainsi que les mécanismes de l'attaque chimique des verres en solutions aqueuses. Enfin, on examine les fibres résistantes aux alcalis et on décrit les essais d'évaluation de résistance aux alcalis.

*Chercheur scientifique, Laboratoire du traitement des minéraux, Laboratoires des sciences minérales, CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa.

ALKALI-RESISTANT MINERAL FIBRES - A REVIEW

by

S.S.B. Wang*

ABSTRACT

This literature review presents background information outlining the function of mineral fibres in cement and concrete mixes. Asbestos fibres are currently used because of their alkali-resistant properties. Newly developed alkali-resistant man-made mineral fibres (MMMF) have been developed as possible substitutes. Problems relative to such fibres are noted along with the desirability of researching alternate fibre-forming mineral materials, e.g., asbestos tailings and diopside.

The various types and grades of mineral wool and typical raw mineral materials are identified and reviewed as are the major mineral wool-forming processes, furnaces and fiberization methods. Glass fibre properties and fundamental considerations of the nature of glass and glass fibre are then reviewed following which the mechanics of chemical attack on glasses in aqueous solutions is considered. Finally, alkali-resistant fibres are reviewed and alkali-resistant evaluation tests described.

*Research Scientist, Mineral Processing Laboratory, Mineral Sciences Laboratories, CANMET, Energy, Mines and Resources Canada, Ottawa.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
RÉSUMÉ	1
ABSTRACT	1
INTRODUCTION	1
LAINE MINÉRALE	1
Choix des matières premières	2
Fours de fusion	5
Transformation en fibres	5
Méthode de soufflage	5
Centrifugation	7
Procédé d'obtention en continu de filaments	8
Propriétés des fibres de verre	8
DONNÉES FONDAMENTALES SUR LE VERRE ET LA FIBRE DE VERRE	9
Attaque chimique des verres en solution aqueuse	11
FIBRES RÉSISTANTES AUX ALCALIS	13
Essais de résistance aux alcalis	14
RÉFÉRENCES	15

TABLEAUX

N°		
1.	Compositions types de trois différents verres	2
2.	Principales matières premières pour la fabrication du verre	3
3.	Compositions chimiques des matières premières utilisées pour la fabrication de laine minérale et de laine de laitier	4
4.	Type de liaison et caractère de l'oxyde	10
5.	Effets de l'addition d'un oxyde basique sur la structure des silicates	10

FIGURES

1.	Cubilot refroidi à l'eau avec revêtement en acier	5
2.	Four à arc électrique	5
3.	Four récupérateur	6
4.	Méthode de soufflage	6
5.	Centrifugation, disque rotatif	7
6.	Centrifugation, dispositif à trois rotors	7
7.	Centrifugation, conteneur rotatif	8
8.	Le procédé Tel	8
9.	Le procédé d'obtention en continu de filaments	9
10.	Illustration schématique, (a) treillis cristallin (b) réseau vitreux correspondant	10

TABLE DES MATIÈRES (suite)

Page

11. Attaque électrophile d'un atome d'oxygène ne formant pas de pont 11
12. Attaque nucléophile d'un atome de silicium de réseau par (a) ion d'oxyde (b) ion d'hydroxyle (c) molécule d'eau 11

INTRODUCTION

Les ciments et les bétons résistent bien à la compression, mais non à la traction, et ils manquent de solidité. Pour éviter ces inconvénients, il faut les renforcer. Habituellement, le béton est renforcé à l'aide de tiges en acier, et le ciment par des fibres d'amiante.

Le ciment d'amiante, dans lequel la fibre et le ciment sont solidement liés, est solide, durable et rigide; de plus, il résiste au gel et au dégel, ainsi qu'à l'humidité et au feu. Le ciment d'amiante est suffisamment résistant à l'état humide pour être moulé en plaques plates ou ondulées, en tuyaux, ou en diverses autres formes. Cependant, en raison des risques qu'il représente pour la santé, on essaie de plus en plus de remplacer l'amiante par d'autres matières comme le verre et des matières organiques. Une fibre de renforcement doit avoir les qualités suivantes : grande résistance et bon coefficient d'élasticité; liaison efficace au niveau de l'interface; stabilité chimique acceptable. Les fibres organiques, naturelles ou synthétiques, possèdent un allongement résiduel élevé, mais leur résistance à la rupture et leur élasticité sont faibles. De plus, elles ne se lient pas facilement au ciment. La grande différence de densité entre les fibres et le ciment entraîne des problèmes au niveau de l'homogénéité du mélange. Inversement, les fibres de verre possèdent d'assez bonnes propriétés en ce qui concerne la résistance à la rupture et à l'usure, ainsi que la rigidité et la dureté. Leur allongement est faible, et elles offrent donc une grande stabilité dimensionnelle. Les fibres de verre et le mortier de ciment ont des densités comparables. Les masses cimentaires sont très alcalines (pH =12,5). Les fibres de verre, obtenues à partir de compositions de carbonate de sodium-chaux-silice ou de borosilicate, et qui ont été utilisées comme agents de renforcement, ont perdu très vite leur pouvoir de renforcement par suite de l'effet de corrosion dû à la forte alcalinité de la pâte de ciment. Des fibres à forte teneur en zircone (16-17%), résistant aux alcalis, furent dont mises au point, et elles sont actuellement vendues dans le commerce sous le nom de "Cem-Fil". À court terme, la résistance des fibres Cem-Fil aux alcalis semble satisfaisante, mais leur rendement à long terme est encore incertain. En outre, le produit présente deux inconvénients majeurs, la zircone est très coûteuse, et son addition aux silicates augmente les températures de fusion et de formation des fibres, ce qui augmente à son tour le coût de production (1). Le coût des fibres Cem-Fil est de U.S. 4700 $/t, comparativement à U.S. 1000$/t pour les fibres d'amiante. Le CANMET a entrepris un projet visant à mettre au point des compositions fibreuses résistant aux alcalis, à partir de matières premières abondantes et peu coûteuses, comme le diopside et les résidus d'amiante. La revue de la documentation, présentée ici, constitue la première phase du projet en cours.

LAINE MINÉRALE

"Laines minérales" est une expression générale désignant un vaste groupe de produits fibreux, obtenus à partir de diverses matières minérales. Ces produits sont principalement fabriqués pour l'isolation thermique, et ils sont généralement classés, d'après la composition de la charge initiale du four (2), en:

a) laine de verre, essentiellement formée à partir de mélanges de sable, de carbonate de sodium anhydre, de calcaire, de feldspath, de barytes et, dans certains cas, de vieux verre.
b) laine de laitier, obtenue à partir du laitier des fours servant à produire le fer, le cuivre ou le plomb, et de matériaux d'appoint pour les mélanges de fondant, comme les grès;

c) laine minérale proprement dite, obtenue à partir de roches naturelles.

Le procédé de fabrication de ces laines comprend essentiellement deux étapes : la fusion de la charge et la transformation en fibres du produit fondu.

Choix des matières premières

Les fibres de verre peuvent être divisées en deux principaux groupes selon leur composition: carbonate de sodium-chaux-silice, et borosilicate. Le tableau 1 présente des compositions types. L'eau entraîne par lessivage le carbonate de sodium du verre au carbonate de sodium-chaux-silice, ce qui réduit considérablement la résistance des fibres. Le verre au borosilicate est exempt d'alcalis et, par conséquent, très résistant à l'eau et à l'usure. En outre, une fibre de verre "C" a été mise au point; elle offre une grande résistance aux alcalis et aux acides, et sert dans des applications chimiques comme, par exemple, tissu de filtre ou sac d'anode (2).

Tableau 1 - Compositions types de trois différents verres (2).

%	Verre de carbonate de sodium-chaux-silice	Verre de borosilicate "E"	Fibre de verre "C"
Silice	72,2	53,3	62-65
Chaux	9,5	17,5	6
Magnésie	3,5	4,5	-
Carbonate de sodium	1,8	14,5	1
Soude	13,0	-	11-15
Potasse	-	-	1-3
Oxyde borique	-	10,0	3-4

La silice (SiO_2) est l'oxyde le plus important dans la fabrication du verre. Il est utilisé sous forme de sable ou, d'agrégats, comme le grès. Les autres ingrédients les plus courants sont les alcalis (Na_2O et K_2O), qui sont ajoutés pour abaisser le point de fusion de la masse de verre, et écourter le temps de raffinage; cependant, une teneur trop élevée en alcalis dans la fibre de verre risque de diminuer la résistance de celle-ci, qui deviendra alors plus sensible aux attaques de l'eau. Le troisième ingrédient est la chaux (CaO). Les oxydes de calcium et de magnésium ont un effet stabilisateur dans les verres d'alcali-chaux-silice qui sont attaqués par l'eau. L'alumine est ajoutée pour améliorer la durabilité et la résistance à l'usure, et pour réduire la dévitrification (2). L'oxyde borique (B_2O_3) sert à l'obtention du fondant. Des additions progressives de cet oxyde augmentent sensiblement la vitesse de fusion du verre de carbonate de sodium-chaux-silice. Un accroissement de la teneur en B_2O_3 de 0 à 2,5% abaisse la viscosité à partir de 1400°C jusqu'à une température située entre 602 et 625°C, selon la composition de base, intervalle en dessous duquel l'introduction de B_2O_3 augmente progressivement la viscosité (3).

Le tableau 2 présente certains des principaux oxydes et matières premières, utilisés pour la fabrication du verre.

Tableau 2 - Principales matières premières pour la fabrication du verre (4)

Matière	Autre nom	Formule théorique	Oxydes fournis	Fraction
Alumine	Alumine calcinée	Al_2O_3	Al_2O_3	1,00
Hydrate d'alumine	Alumine hydratée	$_2O_3.3H_2O$	Al_2O_3	0,654
Aplite (composition type)	-	-	Al_2O_3	0,240
	-	-	$Na_2(K_2)O$	0,100
	-	-	SiO_2	0,600
	-	-	CaO	0,060
Feldspath	Microline (même composition que le spath type du commerce)	$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$	Al_2O_3	0,180
		-	$K_2(Na_2)O$	0,130
		-	SiO_2	0,680
Syénite à néphéline (composition type)	-	-	Al_2O_3	0,250
	-	-	$Na_2(K_2)O$	0,150
	-	-	SiO_2	0,600
Calumite	Silicate de calcium-aluminium	$2CaO.MgO.2SiO_2$	SiO_2	0,380
		$2CaO.Al_2O_3.SiO_2$	Al_2O_3	0,117
		$2(CaO.SiO_2)$	CaO	0,400
			MgO	0,080
Cyanite (concentré à 90%)	-	$Al_2O_3.SiO_2$	Al_2O_3	0,567
	-	-	SiO_2	0,433
Kaolin	Argile à porcelaine	$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$	Al_2O_3	0,395
	-	-	SiO_2	0,465
Cryolithe	Aluminofluorure de sodium	Na_3AlF_6	-	---
Oxyde d'antimoine	-	Sb_2O_3	Sb_2O_3	1,000
Carbonate de baryum	-	$BaCO_3$	BaO	0,777
Oxyde de baryum	Baryte	BaO	BaO	1,000
Sulfate de baryum	Barytine	$BaSO_4$	BaO	0,657
Acide borique	Acide boracique	$B_2O_3.3H_2O$	B_2O_3	0,563
Borax	-	$Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$	B_2O_3	0,365
	-	-	Na_2O	0,163
Borax anhydre	("Pyrobor")	$Na_2O.2B_2O_3$	B_2O_3	0,692
	-	-	Na_2O	0,308
Oxyde de calcium	Chaux vive	CaO	CaO	1,000
Chaux hydratée	Hydroxyde de calcium	$CaO.H_2O$	CaO	0,757
Calcaire	Carbonate de calcium	$CaCO_3$	CaO	0,560
Carbonate de calcium	Blanc d'Espagne	$CaCO_3$	CaO	0,560
Chaux, dolomitique	Dolomite calcinée	CaO.MgO	CaO	0,582
	-	-	MgO	0,418

Tableau 2 - (suite)

Matière	Autre nom	Formule théorique	Oxydes fournis	Fraction
Dolomite	Calcaire brut (dolomitique)	$CaO.MgO.2CO_2$	CaO	0,304
		-	MgO	0,218
Chaux, hydratée, dolomitique	Chaux de finition	$CaO.MgO.2H_2O$	CaO	0,423
	-		MgO	0,304
Cendres d'os	Phosphate de calcium	$3CaO.2P_2O_5+$	CaO	0,372
		$XCaCO_3$	P_2O_5	0,628
Carbonate de potassium	Carbonate de potasse calciné	K_2CO_3	K_2O	0,681
Potasse pour le verre	Carbonate de potassium, hyd.	$K_2CO_3.1,5H_2O$	K_2O	0,570
Sable	Cristal de roche, quartz	SiO_2	SiO_2	1,000
Carbonate de sodium anhydre	Carbonate de sodium	Na_2CO_3	Na_2O	0,585
Sulfate de sodium brut	Sulfate de sodium	Na_2SO_4	Na_2O	0,437
Silicofluorure de sodium	Fluosilicate de sodium	Na_2SiF_4	-	-
Oxyde de zinc	-	ZnO	ZnO	1,000

La laine minérale est obtenue à partir de roches ou de minéraux naturels, comme la dolomite argileuse qui est un auto-fondant. La laine de laitier est surtout fabriquée à partir des scories de haut-fourneaux, avec addition de chaux ou de matériaux renfermant de la silice, comme le grès servant de fondant et d'agent pour ajuster la viscosité du produit fondu. Le tableau 3 présente les compositions chimiques types des matières brutes employées pour la fabrication de laine minérale et de laine de laitier.

Tableau 3 - Compositions chimiques des matières premières utilisées pour la fabrication de laine minérale et de laine de laitier

%	Dolomite argileuse	Grès	Laitier de haut fourneau
SiO_2	24,3	88,5	38,0
Al_2O_3	11,2	1,1	8,2
Fe_2O_3	0,8	2,2	0,6
CaO	21,5	5,2	38,0
MgO	11,2	-	19,0
PAF*	29,1	3,1	-

*PAF - perte au feu

Fours de fusion

Les fours de fusion classiques, au gaz ou à l'électricité, pour la fabrication du verre, servent généralement aussi à produire de la laine de verre, mais la plupart des fabricants de laine de laitier et de laine minérale utilisent des cubilots (fig. 1).

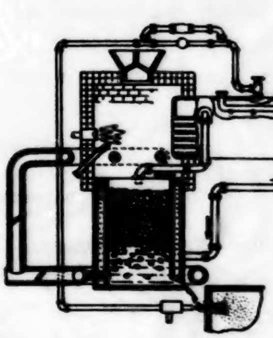


Fig. 1 - Cubilot refroidi à l'eau avec revêtement en acier (2).

Ceux-ci sont habituellement refroidis à l'eau, et ils ne possèdent pas de garniture réfractaire. On les remplit de couches alternées de combustible (coke) et de matières premières, se succédant jusqu'à la porte de chargement. Ces matières doivent être à l'état de morceau de façon à laisser passer l'air et les gaz de combustion, et à réduire les pertes de matières par la cheminée. Des fours à réverbère, alimentés à l'huile ou au gaz, sont également utilisés. Les fours électriques et ceux à réverbère permettent d'utiliser des matières premières très fines, avec possibilité de recycler la grenaille résiduelle (fig. 2,3).

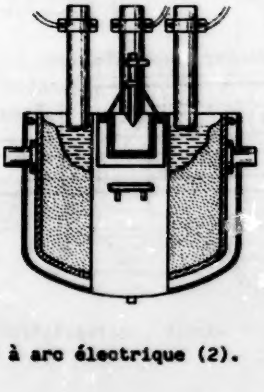


Fig. 2 - Four à arc électrique (2).

Transformation en fibres

Il existe deux grandes méthodes de transformation en fibres pour la fabrication de laine minérale: le soufflage et la centrifugation. Les longues fibres de verre peuvent également être obtenues par étirage de la masse de verre fondue. Si on considère la qualité de la fibre et le taux de production, la centrifugation occupe une position intermédiaire entre l'étirage mécanique et les méthodes de soufflage. Par exemple, l'étirage donne des fibres de diamètre uniforme, alors que c'est le contraire dans le cas du soufflage. Les fibres obtenues par centrifugation se situent entre les deux autres (2,5).

Méthode de Soufflage

Le produit en fusion, qui coule du four, est soumis à un jet de vapeur ou d'air à haute pression (fig. 4). Le choc transforme la masse fondue en globules liquides qui sont propulsés dans l'air. La résistance de l'air lors de cette propulsion a comme effet d'allonger les globules en fibres qui se terminent chacune par une perle ou grain (grenaille résiduelle). La grenaille a moins de 3 mm de diamètre et elle ne peut être recyclée au cubilot. D'après Thoenen, le grain se forme lors du refroidissement et de la solidification prématurée du globule pendant sa propulsion dans l'air (6). Il serait possible d'y remédier en effectuant le soufflage de manière à obtenir des globules plus petits, et en augmentant la pression de la vapeur pour accroître la vitesse des particules. La transformation en fibres est principalement fonction des variantes suivantes: composition de la charge; vitesse et température de coulage; température et épaisseur du produit fondu; hauteur de chute du produit fondu avant sa transformation en fibres; type de buse; milieu et pression de soufflage. La viscosité du produit fondu détermine en grande partie le diamètre moyen de la fibre dans le cas de la laine soufflée. Le diamètre des fibres et la taille des grains augmentent avec la viscosité. Lorsque la température augmente, la viscosité diminue. La température plus élevée du produit fondu et une hauteur de chute moindre réduisent toutes deux le refroidissement du produit fondu. Il se forme davantage

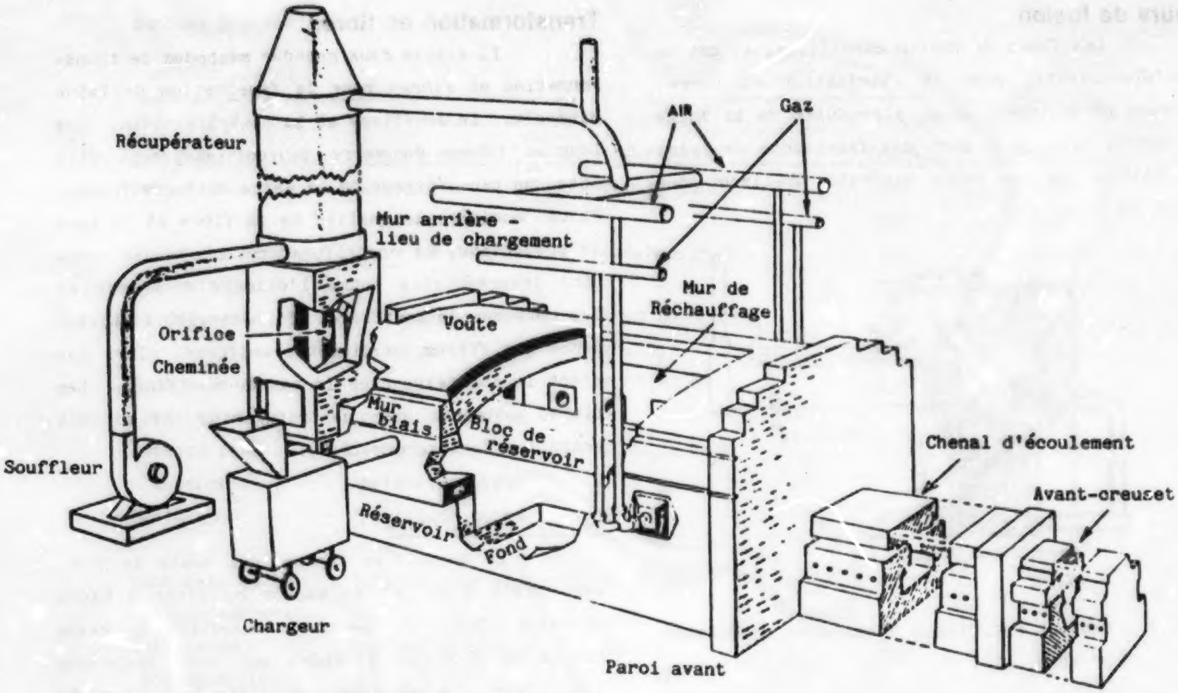


Fig. 3 - Four récupérateur (4).

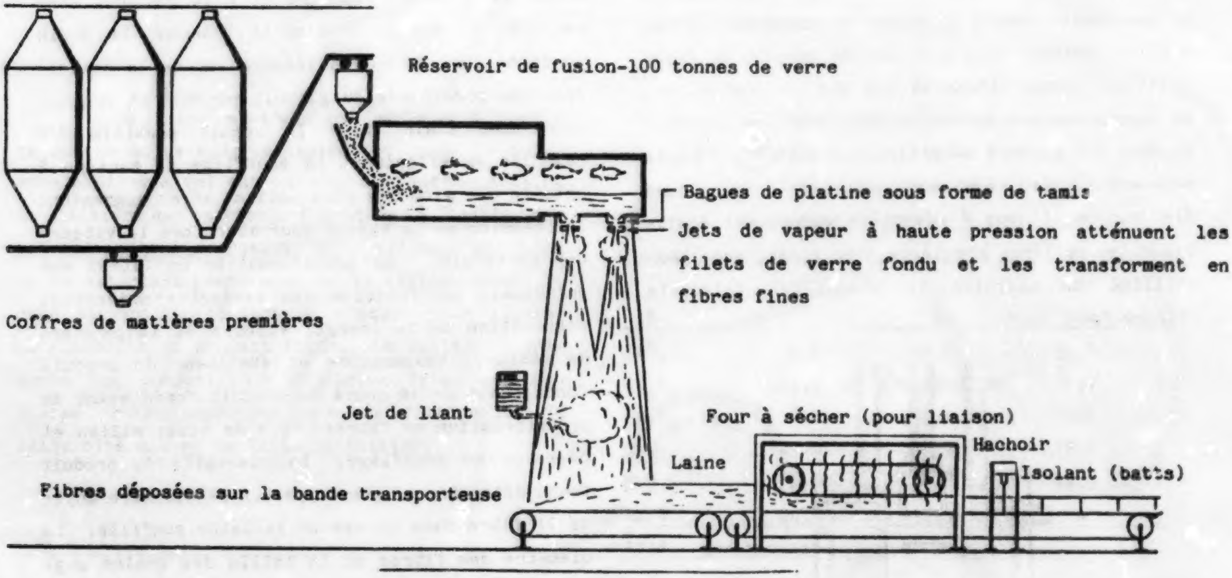


Fig. 4 - Méthode de soufflage (4).

de grains lorsque la laine est soufflée à basse température. La production de grains augmente rapidement lorsque le jet de soufflage dépasse l'énergie potentielle de conversion de la matière fondue en fibres (7). D'après Zhilin, la coulée ne devrait pas dépasser 15 à 20 mm d'épaisseur (8). Un abaissement de la pression de soufflage augmente le diamètre des fibres et la teneur en grains. La pression de soufflage se situe généralement entre 310 et 862 kPa.

Centrifugation

Il existe diverses techniques de centrifugation, utilisant des disques, des roues ou des coupes, ainsi que des systèmes simples ou multiples de centrifugation. Toutes ces méthodes sont fondées sur le principe de la centrifugation. La matière fondue est dispersée en fibres par la force centrifuge. Le diamètre de la laine centrifugée dépend généralement des variables suivantes: taux de production; température lors de la transformation en fibres; composition et viscosité du produit fondu. Il semble que la laine obtenue par centrifugation renferme moins de grains que celle produite par soufflage (2). Les appareils à centrifugation peuvent être divisés en trois principaux groupes:

a) La figure 5 montre un exemple type du premier groupe. Le produit en fusion tombe sur un disque en rotation rapide. La force centrifuge convertit le produit en une masse fibreuse. Les fibres ainsi formées sont entraînées dans une boîte entourant l'axe du disque, pour y être coupées par des couteaux (1) selon une longueur déterminée, et évacuées de façon continue sous l'effet d'un jet d'air radial provenant d'une buse circulaire (2).

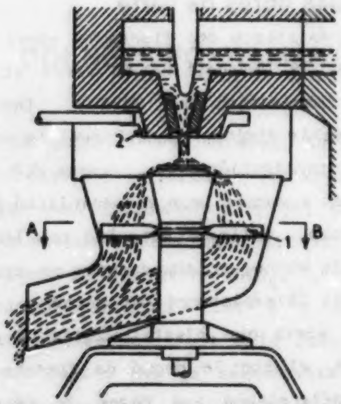


Fig. 5 - Centrifugation, disque rotatif (2).

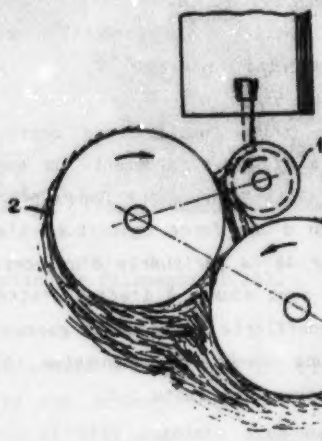


Fig. 6 - Centrifugation, dispositif à trois rotors (9).

b) Le deuxième groupe utilise une combinaison de plusieurs roues en rotation. La combinaison peut comprendre 3, 4 ou 5 rotors. La figure 6 illustre un dispositif à trois rotors (9). Le rotor 1 est un tambour de distribution, les rotors 2 et 3 servant de rouleux pour la transformation en fibres. La position et la rotation du rotor 1 permettent d'intercepter le jet en fusion sur une section de la périphérie en mouvement vers le bas. Le jet en fusion est ainsi étalé et accéléré par le rouleau distributeur et déversé sur le rotor 2 de fibrillation, qui tourne dans le sens inverse du rotor 1. Une fraction de la substance passe du rotor 2 au rotor 3 qui tourne dans le sens inverse du rotor 2. Il est préférable qu'il n'y ait pas formation de fibres au niveau du rotor 1 et que, par conséquent, peu ou pas du tout de matière du jet en fusion n'adhère à sa périphérie. La surface de ce rotor est très régulière. Par contre, il est

important que, pour une fibrillation efficace, la matière adhère à la périphérie des rotors 2 et 3. C'est la raison pour laquelle ils comportent de petits sillons ou d'autres aspérités. Le rotor 1 peut tourner à une vitesse de 3000 à 4000 tr/min, le rotor 2 de 4000 à 5800, et le rotor 3 de 5000 à 6500. Il est possible de faire varier la vitesse, la taille relative et la position des rotors de façon à améliorer la production et la qualité de la laine minérale.

c) Le troisième groupe utilise des conteneurs rotatifs. La figure 7 représente un exemple type. Les filaments de verre fondu projetés sous l'action d'une force centrifuge s'exerçant à partir de la périphérie d'un corps en rotation (1) sont soumis à l'effet d'atténuation d'une soufflerie de produits gazeux obtenus dans une chambre de combustion (2) et injectés à travers une fente (3).

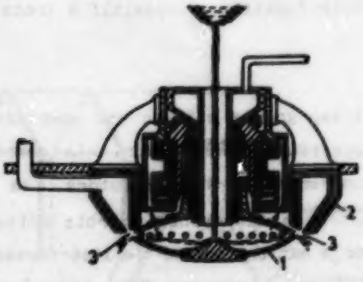


Fig. 7 - Centrifugation, conteneur rotatif (2).

Le procédé Tel illustré à la figure 8 combine les techniques de centrifugation et d'extrusion (9). Le jet de produit fondu est envoyé à l'intérieur du rotor, qui comporte de nombreuses perforations très fines à sa surface. Un anneau comportant un certain nombre de buses est disposé autour du rotor. Le produit fondu extrudé à travers les perforations par la force centrifuge est soumis à un jet de gaz chaud provenant des buses, et converti en longues fibres par la résistance de l'air lors du transport aérien. La teneur en perles dans ce procédé est inférieure à 1%.

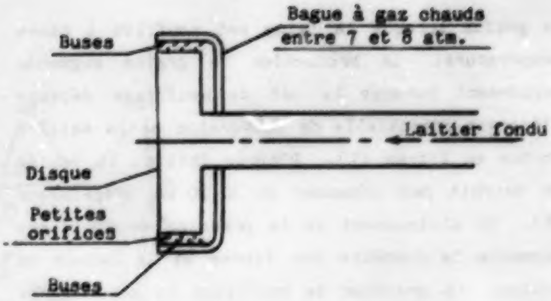


Fig. 8 - Le procédé Tel (9).

Procédé d'obtention en continu de filaments

La figure 9 illustre la méthode d'étirage en continu de fibres. Des billes de verre sont alimentées par gravité à partir d'une trémie jusqu'à un creuset en platine, chauffé électriquement et comportant jusqu'à 200 orifices de 1 mm de diamètre à sa base. Le verre fondu s'écoule vers le bas à travers les orifices. Les fins jets de verre fondu ainsi obtenus sont réunis et transportés jusqu'à un enrouleur tournant à haute vitesse. Les jets de verre fondu peuvent être amortis par enroulement des filaments à une vitesse sensiblement supérieure à celle du jet provenant du creuset. Certains fabricants ont ainsi fondu le verre directement dans un grand four sans passer par l'étape intermédiaire de la production de billes de verre. Les fibres commerciales résistant aux alcalis sont principalement fabriquées par le présent procédé.

Propriétés des fibres de verre

La résistance des fibres de verre dépend à la fois de la composition du verre et de la méthode de fabrication des fibres. Une forte teneur en alcalis diminue généralement la solidité des fibres, particulièrement lorsque l'humidité est élevée, et augmente leur vulnérabilité à l'attaque par l'eau. Celle-ci entraîne par lessivage les alcalis du verre, en abandonnant un squelette siliceux dont la résistance est moindre. Il est généralement admis que c'est la vitesse de refroidissement, et non le degré de finesse de la fibre, qui déterminera son degré de résistance (11). Lors de la formation de la fibre de verre,

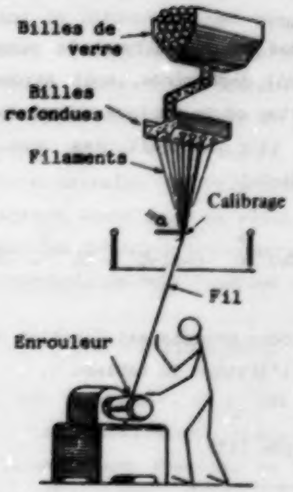
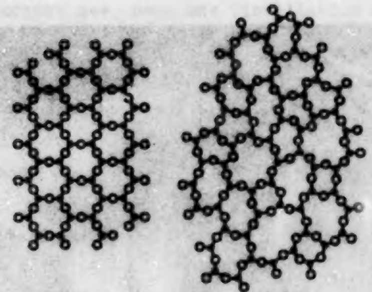


Fig. 9 - Le procédé d'obtention en continu de filaments (2,10).

celui-ci est refroidi violemment par choc. Le laps de temps entre l'instant où le verre se trouve sous forme liquide et celui où il est à l'état de filament solide refroidi à la température de la pièce, peut être inférieur à 0,01 s. Le verre refroidi par choc thermique conserve à peu près la même structure que celle qu'il possède à l'état fondu. La structure est plus uniforme et présente moins d'imperfections que celle du verre brut, car la formation de défauts est sensiblement réduite. Cela conduit à une résistance beaucoup plus grande, avec une masse spécifique et un module d'élasticité inférieurs. La flexibilité est surtout fonction du diamètre de la fibre, et elle augmente avec ce diamètre. Les fibres de verre sont non cellulaires et elles ont tendance à absorber l'humidité. L'humidité en surface est inférieure à 0,5% (2). Les fibres de verre ordinaires sont inertes vis-à-vis des huiles, des solvants organiques et de la plupart des acides, mais non des solutions alcalines. En outre, les fibres de verre résistent bien aux moisissures, aux mites, aux bactéries et au pourrissement.

DONNÉES FONDAMENTALES SUR LE VERRE ET LA FIBRE DE VERRE

Du point de vue minéral, la laine minérale se présente sous forme de fibres de verre obtenues par refroidissement d'un jet de silicate. La configuration fondamentale des verres à base de silice est le tétraèdre $(SIO_4)^{-4}$. Chaque Si^{+4} est coordonné par quatre ions O^{-2}. La coordination tétraédrique satisfait à la fois au critère de liaison imposé par la sélectivité directionnelle covalente, et à la contrainte des rapports volumiques relatifs (12). En raison de la forte charge portée par l'ion Si^{+4} et de son faible indice de coordination, les tétraèdres $(SiO_4)^{-4}$ sont liés coin à coin en formant un réseau tridimensionnel élargi, qui comporte un certain nombre de discontinuités. Ces dernières prennent la forme d'atomes d'oxygène retenus par une liaison simple, chacun portant une charge négative. Pour qu'il y ait neutralité électrique, des cations, comme Na^+ et Ca^{+2}, occupent des positions voisines de ces discontinuités. Cependant, le réseau du verre ne possède pas la structure régulière des cristaux, et c'est pourquoi il se déforme. La figure 10 il-



(a) (b)

Fig. 10 - Illustration schématique, (a) treillis cristallin (b) réseau vitreux correspondant (13).

lustre la différence structurelle entre les cristaux et le verre.

Les oxydes qui constituent le verre sont soit basiques, soit amphotères, soit acides (tableau 4). Lorsqu'un oxyde basique, comme CaO, est ajouté à silice, il y introduit des ions O^{-2} et brise le réseau Si-O:

$$\text{-O-}\overset{|}{\underset{|}{\overset{O}{\underset{O}{Si}}}}\text{-O-}\overset{|}{\underset{|}{\overset{O}{\underset{O}{Si}}}}\text{-O-} + CaO \rightleftarrows \text{-O-}\overset{|}{\underset{|}{\overset{O}{\underset{O}{Si}}}}\text{-O}^- + Ca^{++} + {}^-\text{O-}\overset{|}{\underset{|}{\overset{O}{\underset{O}{Si}}}}\text{-O-}$$

Le nombre de liaisons brisées est fonction du rapport O/Si, comme l'indique le tableau 5.

Tableau 4 - Type de liaison et caractère de l'oxyde (13)

Oxyde	Fraction ionique de la liaison	Indice de coordination solide	Indice de coordination liquide	Caractère de l'oxyde
Na_2O	0,65	6	6 to 8	Agents de rupture du réseau ou oxydes basiques
BaO	0,65	8	8 to 12	
SrO	0,61	8		
CaO	0,61	6		
MnO	0,47	6	6 to 8	
FeO	0,38	6	6	
ZnO	0,44	6		
MgO	0,54	6		
BeO	0,44	4		
Cr_2O_3	0,41	4		Oxydes amphotères
Fe_2O_3	0,36	4		
Al_2O_3	0,44	6	4 to 6	
TiO_2	0,41	4		
SiO_2	0,36	4	4	Agents de formation du réseau ou oxydes acides
P_2O_5	0,28	4	4	

Tableau 5 - Effets de l'addition d'un oxyde basique sur la structure des silicates (13)

O/Si	Formule	Structure
2/1	SiO_2	La tétraèdre forme un réseau hexagonal parfait
5/2	$MO.2SiO_2$	Une liaison au sommet est scindée
3/1	$MO.SiO_2$	Deux liaisons au sommet sont scindées
7/2	$3MO.2SiO_2$	Trois liaisons au sommet sont scindées
4/1	$2MO.SiO_2$	Quatre liaisons au sommet sont scindées

Une conséquence directe de cette rupture de réseau: la diminution des températures de ramolissement et de fusion du verre. De plus, la viscosité du verre fondu diminue. La viscosité du verre fondu est fonction de la composition chimique et de la température. Une hausse de température entraîne un relâchement progressif, par agitation thermique, du réseau structurel du silicate. Ce phénomène provoquera une diminution de la viscosité, selon l'équation suivante:

$$\eta = A \exp(E_\eta/RT)$$

où A est une constante, et E_η est l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux du produit fondu, laquelle est fonction de la composition. L'addition d'un oxyde basique brise les liaisons entre les tétraèdres $(SiO_4)^{-4}$, ce qui entraîne une diminution de la taille des anions de silicate et, par conséquent, de l'énergie d'activation et de la viscosité du produit fondu (13).

Attaque chimique des verres en solution aqueuse

Le verre peut être attaqué chimiquement par l'eau, ainsi que par des solutions aqueuses d'acides, d'alcalis et de sels. D'après Budd, il existerait deux types généraux d'attaque chimique sur les verres de silicate: électrophile et nucléophile (14). Les réactifs d'attaque sont classés en deux groupes - les réactifs électrophiles qui recherchent des positions d'attaque où il existe un excès d'électrons, et les réactifs nucléophiles qui sont attirés par les positions où il manque des électrons:

a) L'attaque électrophile peut avoir lieu sur des atomes d'oxygène chargés négativement et ne formant pas de pont, par des réactifs électrophiles H^+ (ou H_3O^+), et par HCl et H_2SO_4 dans la phase vapeur (fig. 11).

b) L'attaque nucléophile peut avoir lieu sur des atomes de silicium de réseau, sous l'action de réactifs nucléophiles O^{-2} et OH^-. La molécule d'eau elle-même peut jouer le rôle d'agent nucléophile faible grâce à la charge négative partielle portée par l'atome d'oxygène (fig. 12).

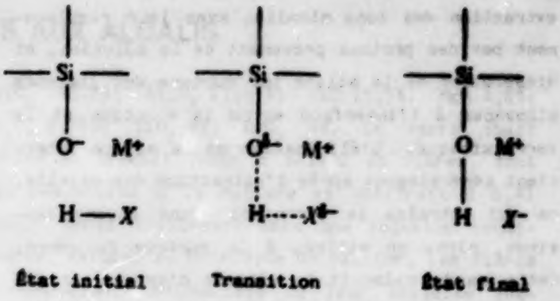


Fig. 11 - Attaque électrophile d'un atome d'oxygène ne formant pas de pont (14).

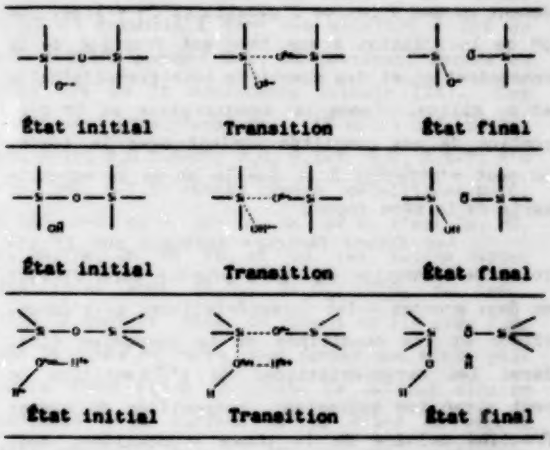


Fig. 12 - Attaque nucléophile d'un atome de silicium de réseau par (a) ion d'oxyde (b) ion d'hydroxyle (c) molécule d'eau (14).

El Shamy et al ont étudié les réactions de verres avec une solution aqueuse, ainsi que les effets du pH de la solution et de la composition du verre (15). Ils ont observé qu'il y avait une réaction physiochimique complexe entre l'eau et les verres au silicate, et qu'il ne s'agissait pas d'une simple dissolution du verre dans l'eau. La réaction fait intervenir plusieurs procédés individuels, comme l'hydratation, la désalcalinisation et la dépolymérisation, qui se produisent simultanément et influent à divers degrés l'un sur l'autre. Lorsqu'un verre au carbonate de sodium-silice ou au carbonate de sodium-chaux-silice est introduit dans l'eau, des modifications se produisent dans le verre et dans la solution. Deux

réactions principales ont lieu dans le verre: extraction des ions alcalis, avec leur remplacement par des protons provenant de la solution, et dissolution de la silice par rupture des liaisons siloxanes à l'interface entre la solution et le verre attaqué. L'élimination de la silice intervient généralement après l'extraction des alcalis, ce qui entraîne la formation d'une couche lessivée, riche en silice, à la surface du verre. Cette couche ralentit la vitesse d'extraction des alcalis en formant une barrière à travers laquelle les ions alcalis doivent diffuser avant de pouvoir être extraits dans la solution. En outre, l'eau en contact avec le verre se transforme très rapidement en une solution d'alcalis et de silice. Le pH de la solution à son tour est fonction de la concentration et des quantités relatives d'alcalis et de silice. Comme la concentration et la proportion de ces quantités varient avec le temps, on peut s'attendre à ce que le pH de la solution varie de la même façon.

Les divers facteurs influant sur la vitesse de corrosion du verre peuvent être divisés en deux groupes - les caractéristiques de l'échantillon et les conditions de la corrosion (16). Parmi les caractéristiques de l'échantillon on peut citer les suivantes: composition du verre; fraction molaire de la phase cristalline; contraintes internes ou appliquées; résistance superficielle; séparation des phases; homogénéité et type de matière, par ex. poudre ou vrac. Pour la corrosion, il faut tenir compte des éléments suivants: intervalle d'humidité relative; anhydride sulfureux et autres réactifs de surface de la phase gazeuse; pH; composition initiale et finale des solutions de corrosion; pression et température de lessivage; rapport du volume de solution à l'aire surfacique exposée.

Il y eut des tentatives pour étudier les effets de la composition du verre et de l'addition de divers oxydes sur la durabilité chimique des verres au silicate. Des recherches ont été faites pour remplacer systématiquement la silice par TiO_2, GeO_2, ZrO_2 et $AlPO_4$ dans un verre au carbonate de sodium-chaux (17). Les résultats ont révélé une nette amélioration de la résistance à l'eau et aux alcalis dans le cas du ZrO_2. Il n'y avait aucun changement, ou une résistance légèrement moindre avec GeO_2. Le TiO_2 améliorait généralement la durabilité. $AlPO_4$ augmentait la résistance à l'eau et aux alcalis, mais l'attaque par les acides se trouvait nettement renforcée. Le remplacement équimolaire de Fe_2O_3 par Al_2O_3 dans un verre au silicate avait comme effet de réduire l'extraction de silice dans la région alcaline (18). Ce phénomène est peut-être dû soit à la plus grande inertie du Al_2O_3 hydraté dans la région alcaline, soit à l'activité moindre de SiO_2 dans la système Al_2O_3-SiO_2, comparativement au système Fe_2O_3-SiO_2. À une pH ≥ 4, l'extraction de carbonate de sodium était moindre à partir des verres contenant Al_2O_3 que de ceux renfermant Fe_2O_3. Avec une pH supérieur à 3, Al_2O_3 hydraté est stable, et il est bien connu qu'il y a alors chimisorption des ions sodium par ce composé. Les oxydes de fer hydratés possèdent également la propriété de chimisorption des ions sodium, mais à un degré moindre. La durabilité chimique de certains verres au silicate, renfermant CaO, FeO et MnO, a fait l'objet de recherches (1). Le remplacement molaire de CaO par FeO, et particulièrement par MnO, a augmenté la durabilité de tous ces verres dans l'intervalle de pH 9-12. Par contre, le même remplacement diminuait la durabilité à pH 0-2. La durabilité en milieu acide ou alcalin pouvait être reliée de façon très satisfaisante à la stabilité thermodynamique des différents oxydes. La durabilité diminue lorsque la teneur en carbonate de sodium augmente.

FIBRES RÉSISTANTES AUX ALCALIS

Diverses fibres résistantes aux alcalis, et recouvrant une vaste gamme de compositions minérales, ont été mises au point depuis la fin des années 60 lorsque la Building Research Station (BRS) au Royaume-Uni s'engagea dans des recherches visant à la fabrication de ce type de fibres. Les chercheurs de la BRS (19) fabriquèrent une fibre contenant de la zircone à l'aide d'un simple appareil d'étirage de fibre de verre. L'appareil comprenait un creuset de platine percé d'un petit orifice (2-3 mm de diamètre) à sa base, pour recevoir le verre fondu. Un fil de verre était tiré à travers l'orifice et enroulé en fibre sur un tambour en rotation. Le verre contenait 71% de SiO_2, 1% de Al_2O_3 et 16% de ZrO_2. La réduction moyenne de diamètre de cette fibre dans une solution saturée de $Ca(OH)_2$ à 100°C, après 4 heures, est <1%, comparativement à 10% pour le verre-A, et 9% pour le verre-E (20). Paul a calculé la stabilité thermodynamique de ZrO_2 en solution aqueuse, et a constaté que la couche de ZrO_2 hydraté, formée sur la surface de la fibre, était stable dans tous les intervalles de pH, et qu'elle constituait probablement une barrière à très haute activation pour la diffusion d'autres espèces ioniques à travers la couche (21). Des recherches innovatrices à la BRS conduisirent à la mise au point commerciale de la fibre de verre Cem-Fil chez Pilkington Brothers Ltd. Des fibres du même type ont également été fabriquées aux États-Unis par la Owens-Corning Fiberglass Corporation. La durabilité à long terme de mélanges à ciment, renfermant ces fibres, fait l'objet de recherches dans plusieurs pays (22).

Une fibre résistante aux alcalis a été fabriquée à partir d'une composition correspondant à du verre-E, modifiée par l'addition de zircone ou de zircone et d'oxyde de titane (23). La proportion optimale d'oxyde de titane variait de 1 à 6% en poids de la composition totale du verre, et celle de zircone de 2 à 6%. En tout, l'addition de zircone et d'oxyde de titane ne devrait pas dépasser 8%. Par exemple, des fibres ont été obtenues avec les compositions suivantes en poids: SiO_2 48,7%; Al_2O_3 13,25%; CaO 15,5%; MgO 4,8%; B_2O_3 9,75%; TiO_2 4%; ZrO_2 4%. Le verre était étiré du produit fondu à 1210°C en fibres, dont la résistance à la rupture se chiffrait à 0,91 GPa. Après traitement dans une solution bouillante, saturée en hydroxyde de calcium, les fibres conservaient environ 65% de leur solidité initiale, comparativement à 35% dans le cas des fibres de verre-E non modifié.

Un procédé japonais permet d'obtenir des fibres de verre résistant aux alcalis, avec moins de 5% de solubilité dans une solution à 10% de NaOH à 100°C pendant 1 h, et possédant encore au moins 80% de la résistance initale (24). Ces fibres sont constituées de : (% mol.) SiO_2 56-76, ZrO_2 8-16; R_2O 1,5-25; P_2O_5 0,1-3; B_2O_3 0,5-7; R'O 0-10; SnO_2 0-7,5; autres oxydes métalliques 0-10; et CaF_2 0-2, où R est Li, Na ou K, R' est Ca, MG, Sr, Ba, Be, Zn ou Pb, et où les autres oxydes métalliques sont Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2 ou CeO_2. L'ion Ca dans la pâte de ciment se lie avec P_2O_5 dans la fibre de verre pour former une mince pellicule d'eau et de phosphate de calcium alcalin insoluble à la surface de la fibre de verre. Cette pellicule joue le rôle de film protecteur contre la solution alcaline. De plus, la présence de la pellicule permet d'améliorer l'adhérence entre les fibres de verre et le ciment. Cependant, lorsque la concentration de P_2O_5 dépasse 3% en fraction mol., la résistance de la fibre de verre aux alcalis se trouve considérablement réduite. Le ZrO_2 favorise la résistance aux alcalis, mais son addition doit être limitée à 11% en fraction mol. si on veut obtenir une bonne capacité de mise en forme pour le verre et un étirage stable à l'état fondu. Néanmoins, si P_2O_5 et B_2O_5 sont utilisés tous les deux, il est possible d'ajouter entre 11 et 16% en fraction mol de ZrO_2, tout en conservant des propriétés d'étirage acceptables.

Aux États-Unis, la compagnie Corning Glass Works a fabriqué de la fibre de verre à partir d'un mélange constitué, en poids, de 85 à 99% de basalte et de 1 à 15% de ZrO_2 (25). L'utilisa-

tion d'un basalte à faible teneur en oxyde de métal alcalin (<5%) permet d'obtenir une meilleure durabilité chimique. L'addition de ZrO_2 au basalte entraîne la séparation des phases lorsque le produit fondu est refroidi. Bien que le rôle exact de la séparation des phases demeure encore flou, on pense que c'est ce phénomène qui est à l'origine de la nette amélioration de la durabilité chimique. Une teneur encore plus élevée en ZrO_2 augmenterait davantage la résistance aux alcalis, mais vu l'augmentation du coût et les difficultés croissantes au niveau de la fusion et de la mise en forme, l'addition de plus de 15% de ZrO_2 n'offre aucun avantage.

En Allemagne, des fibres de silicate de calcium ont été obtenues à partir de laitier de phosphore, par addition de 0,1 à 1% de l'un au moins des oxydes modificateurs suivants: oxyde de zinc, oxyde de zirconium, oxyde de chrome et oxyde de titane (26). Ces fibres peuvent être utilisées dans des matériaux de construction à base de ciment. Les fibres renfermant de 2 à 5% en poids d'oxyde de zinc, avec une composition, en poids, de 15-50% CaO, 40-65% SiO_2, et 1-20% Al_2O_3, sont particulièrement résistantes au milieu alcalin constitué par le béton.

Une méthode suédoise consiste à fabriquer des fibres résistantes aux alcalins par fusion d'olivine seule, ou d'un mélange d'olivine avec des minéraux argileux comme la chamotte, et éventuellement d'autres minéraux comme la dolomite, le sable quartzeux et le grès (27). Les minéraux argileux utilisés ne doivent pas contenir plus de 40% en poids de Al_2O_3, et de préférence moins de 35%. Il est possible d'obtenir des fibres résistant bien aux alcalis, avec les compositions suivantes:

	% en poids
SiO_2	42-48
Al_2O_3	10-15
CaO	4-6
MgO	30-35
Oxydes de fer	2-4
Oxydes de métaux alcalins, max.	1
Autres oxydes, max.	1

Une laine minérale de ce type a été obtenue par fusion d'un mélange renfermant 60% d'olivine, 30% de chamotte et 10% de dolomite. Après trempage pendant 3 h à 100°C dans une solution renfermant 2 parties en poids de NaOH et 1 partie de Na_2CO_3, la laine accusait une perte de poids de 2,2% comparativement à 42,5% pour une laine de verre du commerce.

Des recherches ont été effectuées à l'université de Californie, à Los Angeles, pour évaluer la possibilité d'utiliser des mélanges de calcaires et de schistes résiduels pour fabriquer des fibres de verre, destinées à remplacer l'amiante (28,29). La résistance de ces fibres aux alcalis est supérieure à celle des fibres de verre renfermant de la zircone. Les fibres fabriquées à partir d'un mélange de quantités à peu près égales de schistes et de calcaires possèdent la meilleure résistance aux alcalis. Les autres avantages invoqués étaient les suivants: faible coût; abondance des matières premières; bas point de fusion; et facilité de transformation en fibres de verre.

Essais de résistance aux alcalis

D'après Paul, il n'est pas possible de mesurer de façon absolue ou spécifique la durabilité chimique ou la résistance d'un verre attaqué par une solution aqueuse (21). Les verres sont généralement classés selon leur taille, après avoir été soumis à des conditons expérimentales données. Il est possible d'effectuer les essais sur des grains de verre soigneusement classés, ou sur un produit fini; dans ce cas, il s'agit des fibres fabriquées. Le choix dépend normalement de l'information requise, qu'il s'agisse de la durabilité intrinsèque d'une certaine composition, ou du comportement d'un produit fini face à l'attaque. Les facteurs influant sur les mesures de durabilité chimique des verres sont les suivants: a) poids de l'échantillon de verre, et aire surfacique exposée; b) poids de verre par rapport au volume de la solution de lessivage; c) nature de la solution de lessivage, et fréquence de renouvellement; d) température de lessivage.

L'analyse se fait généralement comme suit: une quantité pondérée de grains ou de fibres de verre triés est introduite dans un volume donné de solution de lessivage, pour y être digérée à une température déterminée pendant une certaine période. Cette digestion est généralement effectuée à une température élevée pour accélérer les réactions de lessivage. La mesure de la perte de poids de l'échantillon et (ou) de la solubilité, dans la solution de lessivage, des différents oxydes constituant le verre, permet de déterminer la durabilité chimique. Diverses solutions de lessivage sont utilisées, qui renferment les éléments suivants: NaOH 5% (pH 12,0); NaOH 10%; solution de 260 g de $Na_4P_2O_7.10H_2O$ dans 4,94 L d'eau distillée; solutions tampons obtenues à partir d'une solution saturée d'acide borique à 25°C + solution de KOH (pH 9-12); solution saturée de $Ca(OH)_2$; solution, formée en poids, de 2 parties de NaOH et de 1 partie de Na_2CO_3; et solution de produit d'extraction du ciment (1,23,27-28, 30-32). La solution saturée de $Ca(OH)_2$ semble très proche du mélange réel d'eau et de ciment, qui se retrouve dans la masse cimentaire (25).

La solution d'extrait de ciment a été préparée par addition de 500 mg à 2,5 L d'eau distillée dans un contenant en polyéthylène. Ce dernier a ensuite été placé dans un tambour tournant continuellement à 19 tr/min pendant 16 d. Le mélange est filtré jusqu'à obtention d'une solution claire de pH ~13 (32).

La résistance des fibres de verre à l'attaque des alcalis peut également être mesurée par la diminution de leur diamètre et de leur résistance après un traitement par lessivage alcalin. Le diamètre est mesuré à l'aide d'un microscope optique utilisant un oculaire Watson, fractionnant l'image, ou d'un microscope électronique à balayage avec la méthode des franges d'interférence (33). Le microscope électronique à balayage permet aussi d'oberserver directement la surface de la fibre de verre corrodée (34). Il arrive souvent qu'après le traitement alcalin, la résistance des fibres soit tellement faible qu'il n'est pas possible d'effectuer les mesures de rupture à l'aide d'un appareil normalisé comme Instron. C'est un appareillage très simple, comprenant une balance analytique à deux plateaux, qui a servi à effectuer ces mesures (33).

RÉFÉRENCES

1. Paul, A. et Youssefi A. "Alkaline durability of some silicate glasses containing CaO, FeO and MnO"; J Mater Sci 13:93-107; 1978.

2. Carroll-Porczynski, C.Z. "Inorganic fibres"; Londres, National Trade Press Limited; 1958.

3. Allison, R.S. et Turner, W.E.S. "Further investigation upon the influence of boric oxide on the rate of melting of the batch, and on the rate of refining and setting of commercial glasses of the soda-lime-silica type"; J Soc Glass Technol 38:297T-364T; 1954.

4. Tooley, F.V. "The handbook of glass manufacture"; Vol. 1; New York, Ogden Publishing; 1974.

5. Pryl, A. "The influence of the method of production upon the number of glass fibres and other properties"; J Soc Glass Technol 40:76A; 1956.

6. Thoenen, J.R. "Mineral wool"; Information Circular 6984R; U.S. Bureau of Mines; 1939.

7. Kenworthy, H. et Moreland, M.L. "Laboratory results of testing mineral-wool raw materials"; Report of Investigations 5203; U.S. Bureau of Mines; 1956.

8. Zhilin, A.I. "Factors influencing the process of slag wool production"; C R Acad Sci URSS 53:39-41; 1946.

9. Punj, R.P. "Utilization of blast furnace slag in the manufacture of slag wool and its products"; Symp on Utilization of Metallurgical Wastes; révisé par R.M. Krishnan; mars 10-13, 1964; Jamshedpur, India; 233-238; 1964.

10. Staff, "Mineral fibres - a general review"; Industrial Minerals 133:19-31; 1978.

11. Slayter, G. "Strength of glass"; Am Ceram Soc Bull 31:276-278; 1952.

12. Moffatt, W.G., Pearsall, G.W. et Wulff, J. "The structure and properties of materials"; vol. 1; New York, Wiley; 1967.

13. Coudurier, L., Hopkins, D.W. et Wilkomirsky, I. "Fundamentals of metallurgical processes"; Toronto, Pergamon Press; 1978.

14. Budd, S.M. "The mechanisms of chemical reaction between silicate glass and attacking agents, part 1, electrophilic and nucleophilic mechanisms of attack"; Phys Chem Glass 2:4:111-114; 1961.

15. El-Shamy, T.M. Lewins, J. et Douglas, R.W. "The dependence on the pH of the decomposition of glasses by aqueous solutions"; Glass Technol 13:3:81-87; 1972.

16. Sanders, D.M. et Hench, L.L. "Environmental effects on glass corrosion kinetics"; Am Ceram Soc Bull 52:9:662-669; 1973.

17. Baak, T., Rapp, C.F., Hartley, H.T. et Wiens, B.E. "Chemical durability of a sodalime glass with TiO_2, GeO_2, ZrO_2, and $AlpO_4$ partially substituted for SiO_2"; Am Ceram Soc Bull 47:8:727-730; 1968.

18. Paul, A. et Zaman, M.S. "The relative influences of Al_2O_3 and Fe_2O_3 on the chemical durability of silicate glasses at different pH values"; J Mater Sci 13:1499-1502; 1978.

19. Devckey, R.C. et Majumdar, A.J. "A simple glass-fibre drawing apparatus"; J Sci Instrum 44:864-866; 1967.

20. Majumdar, A.J. et Ryder, J.F. "Glass fibre reinforcement of cement products"; Glass Technol 9:3:78-84; 1968.

21. Paul, A. "Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach"; J Mater Sci 12:2246-2268; 1977.

22. Majumdar, A.J. "Fibre cement and concrete - a review"; Composites 6:1:7-16; 1975.

23. Atkinson, A.W. et Hodgson, B.P. U.S. Patent 3,966,481; 1976.

24. Kimura, I. et Yoshimura, T. U.S. Patent 3,861,927; 1975.

25. Corning Glass Works, U.S., Brit. Patent 1,505,609; 1976.

26. Rauschenfels, E. Brevet G.-B. 1,494,408; 1975.

27. Rockwool Aktiebolaget, Sweden, Brit. Patent 1,572,141; 1977.

28. Mackenzie, J.D. "Development of substitutes for asbestos"; Open File Report 124-82; U.S. Bureau of Mines; 1981.

29. Staff "Alkali-resistance of slate-limestone fibres probed"; Chem Eng News 61:3:47; 1983.

30. Chung, C.H., Mizuno, T. et Mackenzie, J.D. "Iron recovery and glass fibre production from copper slag"; Proc 6th Mineral Waste Utilization Symp; mai 2-3, 1978, Chicago; 144-148; 1978.

31. "Standard test methods for alkali resistance of porcelain enamels"; ASTM C614; Annual Book of ASTM Standards, p 17 (1982); Am Soc Test Mater; Philadelphia, Pa.

32. Larner, L.J., Speakman, K. et Majumdar, A.J. "Chemical interactions between glass fibres and cement"; J Non-Cryst Solids 20:43-74; 1976.

33. Majumdar, A.J., West, J.M. et Larner, L.J. "Properties of glass fibres in cement environment"; J Mater Sci 12:927-936; 1977.

34. Velpari, V., Ramachandran, B.E., Bhaskaran, T.A., Pai, B.C. et Balasubramanian, N. "Alkali resistance of fibres in cement"; J Mater Sci 15:1579-1584; 1980.

SONDAGE

L'opinion des lecteurs intéressés peut influencer l'orientation future des recherches à CANMET.

Nous vous invitons, donc, à évaluer le rapport - n° __________

Est-il utile? Oui____ Non____

Traite-t-il d'un problème de l'industrie? Oui____ Non____

Le sujet est-il prioritaire? Oui____ Non____

Commentaires ______________________________________

____

____

Postez à: Rédacteur de CANMET, EMR, 555, rue Booth,
Ottawa, Ontario, K1A OG1

Une copie gratuite de la REVUE DE CANMET sera envoyée sur demande.

CANMET REPORTS

Recent CANMET reports presently available or soon to be released through Printing and Publishing, Supply and Services, Canada (addresses on inside front cover), or from CANMET Publications Office, 555 Booth Street, Ottawa, Ontario, K1A 0G1:

Les récents rapports de CANMET, qui sont présentement disponibles ou qui le seront bientôt peuvent être obtenus de la direction de l'Imprimerie et de l'Edition, Approvisionnements et Services Canada (adresses au verso de la page couverture), ou du Bureau de vente et distribution de CANMET, 555, rue Booth, Ottawa, Ontario, K1A 0G1:

81-13E MA-2: A certified gold reference ore; H.F. Steger and W.S. Bowman;
Cat. No. M38-13/81-13E, ISBN 0-660-11149-7; Price: $2.50 Canada, $3.00 other countries.

82-1E Silica fume in concrete - preliminary investigation; G.G. Carette and V.M. Malhotra;
Cat. No. M38-13/82-1E, ISBN 0-660-11181-0; Price: $6.50 Canada, $7.80 other countries.

82-2E Impact of excessive aromatics in oil sand syndrudes on production and quality of middle distillate fuels; M.F. Wilson;
Cat. No. M38-13/82-2E, ISBN 0-660-11157-8; Price: $2.75 Canada, $3.30 other countries.

82-4E The chemistry, generation and treatment of thiosalts in milling effluents - A non-critical summary of CANMET investigations 1976-1982; edited and compiled by M. Wasserlauf and J.E. Dutrizac;
Cat. No. M38-13/82-4E, ISBN 0-660-11276-0; Price: $9.00 Canada, $10.80 other countries.

82-6E BL-2a and BL-4a: Certified uranium reference ores; H.F. Steger, W.S. Bowman and G. Zechanowitsch and R. Sutarno;
Cat. No. M38-13/82-6E, ISBN 0-660-11179-9; Price: $4.95 Canada, $5.95 other countries.

82-7E Small-scale continuous selective flotation of a New Brunswick massive sulphide ore; A.I. Stemerowicz, T.F. Berry, R.H. Bredin and G.W. Leigh;
Cat. No. M38-13/82-7E, ISBN 0-660-11247-7; Price: $5.50 Canada, $6.60 other countries.

82-8E Canadian R&D studies of partially briquetted coke oven charges; J.T. Price, J.F. Gransden and W.R. Leeder;
Cat. No. M38-13/82-8E, ISBN 0-660-11217-5; Price: $4.50 Canada, $5.40 other countries.

82-9E CANMET Review 1981-82; Staff of Technology Information Divison;
Cat. No. M38-13/82-9E, ISBN 0-660-11310-4; Price: $5.00 Canada, $6.00 other countries.

82-9F Revue de CANMET 1981-82; Staff of Technology Information Divison;
Cat. No. M38-13/82-9F; ISBN 0-660-91054-3; Price: $5.00 Canada, $6.00 other countries.

82-11E Summaries of CANMET energy research contracts; compiled by T.P. Lanzer;
Cat. No. M38-13/82-11E; ISBN 0-660-11327-9; Price: $6.75 Canada, $8.10 other countries.

82-14E MP-1a: A certified reference ore; H.F. Steger and W.S. Bowman;
Cat. No. M38-13/82-14E; ISBN 0-660-11234-5; Price: $2.50 Canada, $3.00 other countries.

83-3E Certified reference materials; compiled by H.F. Steger;
Cat. No. M38-13/83-3E; ISBN 0-660-11338-4; Price: $5.25 Canada, $6.30 other countries.

83-3F Matériaux de référence; compilé par H.F. Steger;
Cat. No. M38-13/83-3F; ISBN 0-660-91047-0; Price: $5.25 Canada, $6.30 other countries.